



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

EPO - DG 1

REC'D 23 JAN 2004 12.01.2004

WIPO

PCT

79

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03405026.0

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

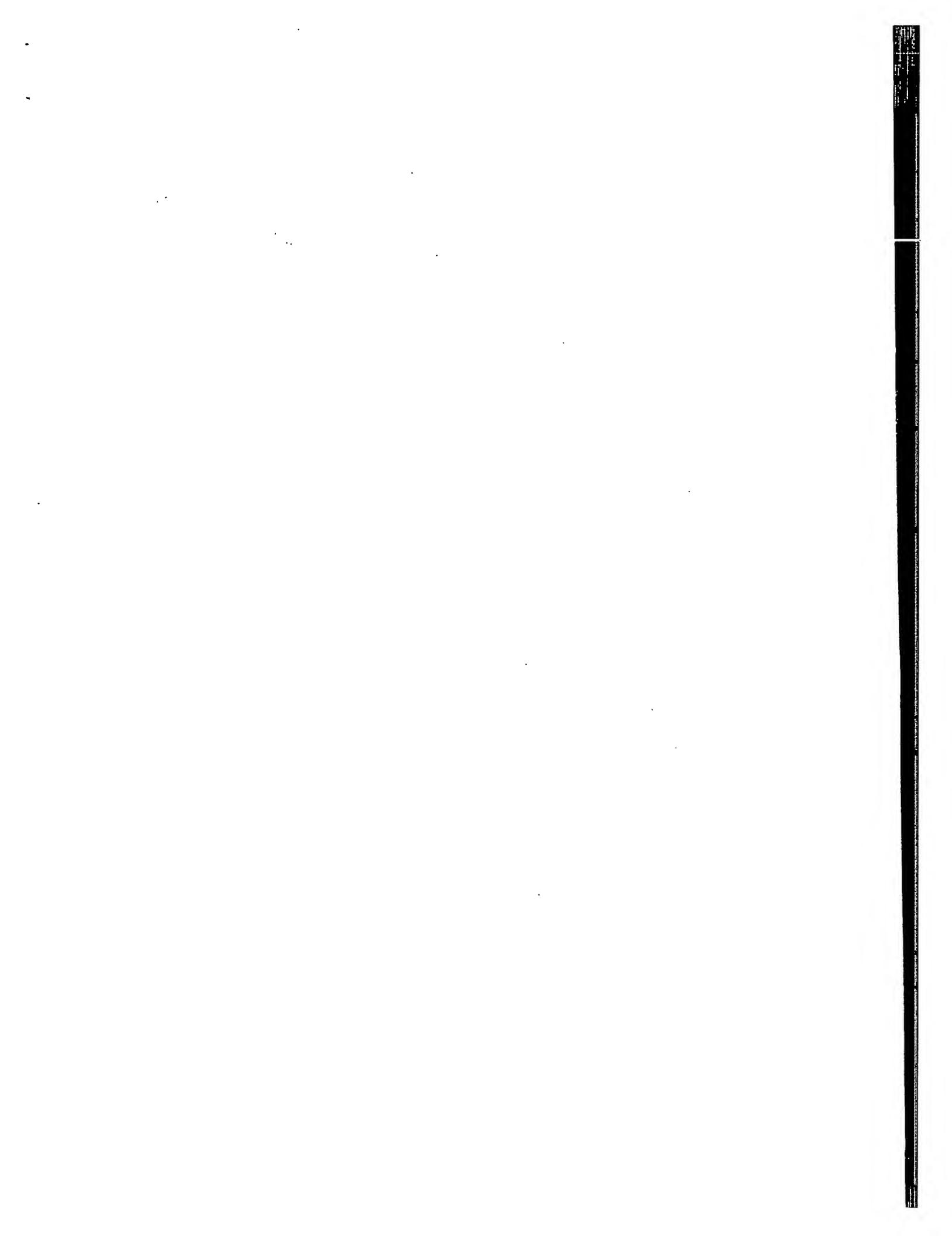
Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

**BEST AVAILABLE COPY**





Anmeldung Nr:  
Application no.: 03405026.0  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 23.01.03  
Date de dépôt:

## Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

## Plättchenförmige Pigmente

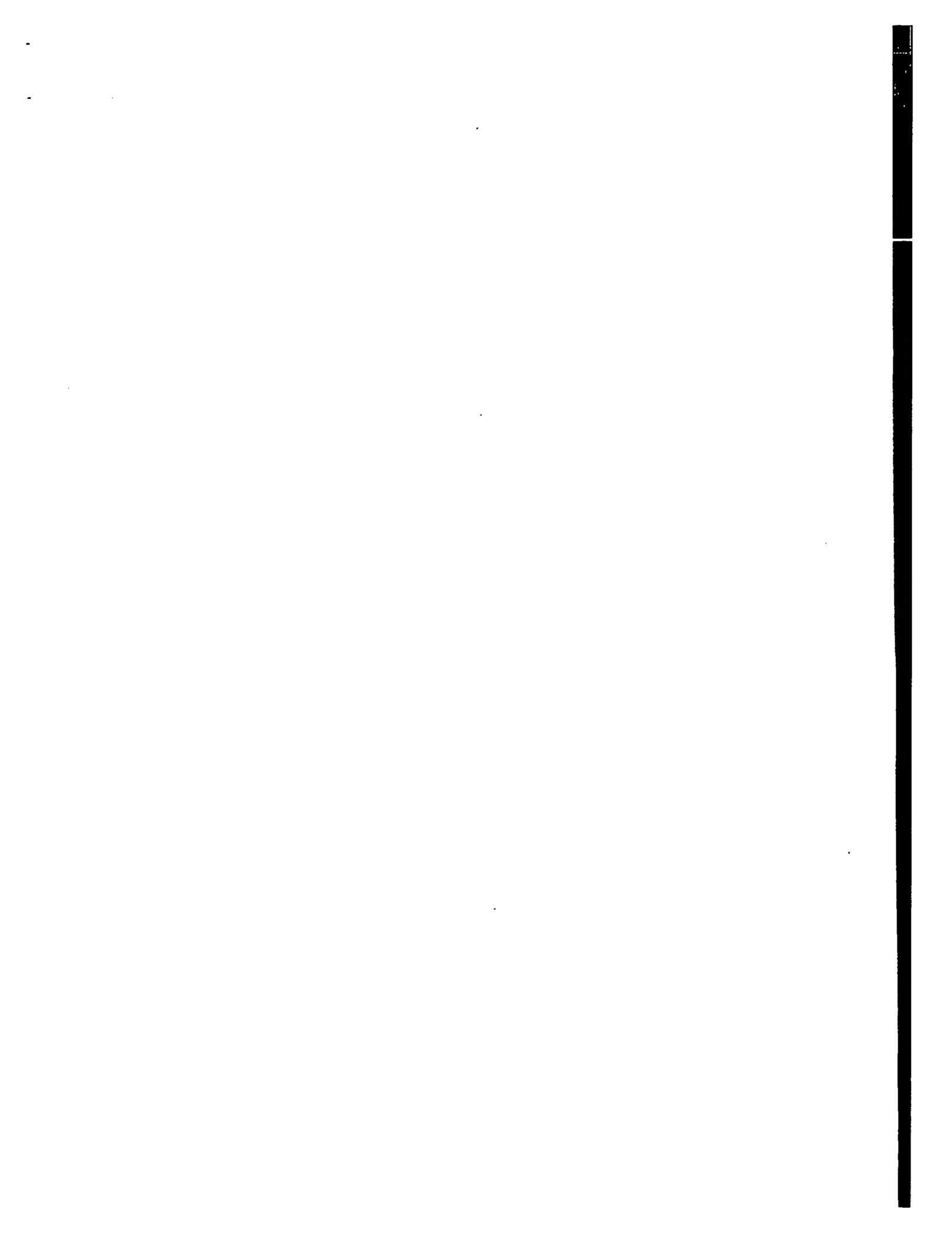
In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09C/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT SE SI SK TR LI



### Plättchenförmige Pigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft plättchenförmige Pigmente, umfassend (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die  $\text{SiO}_z$  mit  $0,03 \leq z \leq 2,0$  und ein Metall umfasst, erhalten wird, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser. Durch das vorstehend genannte Verfahren sind plättchenförmige Pigmente mit hoher Plättchenparallelität und defiinierter Dicke im Bereich von  $\pm 10$ , bevorzugt  $\pm 5$  % der durchschnittlichen Dicke verfügbar.

10

Die Teilchen der plättchenförmigen Pigmente weisen im allgemeinen eine Länge von 2  $\mu\text{m}$  bis 5 mm, Breite von 2  $\mu\text{m}$  bis 2 mm und Dicke von 20 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$  sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2:1, bevorzugt mindestens 6,5:1, besonders bevorzugt 50:1 bis 500:1 auf, wobei die Teilchen zwei im wesentlichen parallele Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, enthalten.

15

Die plättchenförmigen Teilchen können durch ein Verfahren hergestellt werden, umfassend

20

- a) das Aufdampfen einer Trennmittelschicht auf einen Träger,
- b) anschliessend die gleichzeitige Vakuumverdampfung eines Metalls und von  $\text{SiO}_z$  mit  $0,03 \leq z \leq 2,0$  auf die Trennmittelschicht,
- c) Lösen des Trennmittels in einem Lösungsmittel,
- d) Abtrennen des Produkts vom Lösungsmittel und
- e) Kalzinieren des Produkts in einer nichtoxidierenden Atmosphäre.

25

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch die gemäss diesem Verfahren erhältlichen plättchenförmigen Teilchen.

30

Die neuen Pigmente sind insbesondere in Autolacken, Industrielacken, Kunststoffen, Druckfarben und kosmetischen Formulierungen einsetzbar.

Die Pigmentteilchen weisen bevorzugt Längen und Breiten von 5 bis 50  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 5 bis 25  $\mu\text{m}$  sowie eine Dicke von 60 nm bis 1,0  $\mu\text{m}$  auf.

35

„ $\text{SiO}_z$ “ mit  $0,03 \leq z \leq 2,0$  bedeutet, dass das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,03 bis 2,0 beträgt.

Die Dicke der Mischschicht hängt vom verwendeten Metall ab. Sie beträgt im Fall der Ca-Sublimation von Aluminium und  $\text{SiO}_z$  ( $z = 0,03$  bis 2), sofern die Mischschicht aus Aluminium und  $\text{SiO}_z$  den Kern eines Interferenzpigmentes bildet, auf den weitere Schichten aus Metalloxiden aufgefällt werden. Im allgemeinen 5 bis 100 nm, bevorzugt 30 bis 50 nm.

5 Vorzugsweise bildet die Schicht (a) den Kern des Pigments. Weitere Schichten können sich nur auf einer parallelen Fläche des Kernes befinden. Bevorzugt sind die weiteren Schichten jedoch symmetrisch um den Kern angeordnet. Plättchenförmige Pigmente, die nur aus einer Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die  $\text{SiO}_z$  mit  $0,03 \leq z \leq 2,0$  und ein Metall, insbesondere Aluminium, umfasst, erhalten wird, bestehen, eignen sich insbesondere als Substrat für Interferenzpigmente und bilden eine bevorzugte Ausführungsform (A) der vorliegenden Erfindung.:

10 15 In einer bevorzugten Ausführungsform (B) umfasst das plättchenförmige Pigment:  
(b1) eine  $\text{SiO}_z$ -Schicht,  
(a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die  $\text{SiO}_z$  und ein Metall, insbesondere Aluminium, umfasst, erhalten wird, und  
(b2) eine  $\text{SiO}_z$ -Schicht, wobei  $0,03 \leq z \leq 2,0$  ist.

20 25 Die Dicke der  $\text{SiO}_z$ -Schicht hängt von der gewünschten Farbe ab, beträgt aber im allgemeinen 10 bis 1000 nm. Eine Dicke grösser als 500 nm führt zu matten Farben.  
Bevorzugte Interferenzpigmente, die auf den Ausführungsformen (A) oder (B) aufbauen, umfassen weiterhin, bevorzugt auf der gesamten Oberfläche des Pigments ein Metalloid mit hoher Brechzahl, insbesondere  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , und gegebenenfalls zusätzlich auf der Schicht des Metalloids mit hoher Brechzahl ein Metalloid, insbesondere  $\text{SiO}_2$ , mit niedriger Brechzahl.

30 35 Folglich betrifft die vorliegende Erfindung auch plättchenförmige Pigmente, umfassend  
(c1) eine Schicht aus einem Metalloid mit hoher Brechzahl, insbesondere  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
(b1) gegebenenfalls eine  $\text{SiO}_z$ -Schicht,  
(a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die  $\text{SiO}_z$  und ein Metall umfasst, erhalten wird,  
(b2) gegebenenfalls eine  $\text{SiO}_z$ -Schicht, wobei  $0,03 \leq z \leq 2,0$  ist, und

(c2) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Die Eigenschaften, die sich mit den neuen Pigmenten, umfassend eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die  $\text{SiO}_2$  und Aluminium umfasst, erhalten wird, erreichen lassen, können wie folgt zusammengefasst werden:

- verbesserte Substrateigenschaften

- gleichmässige und exakt kontrollierbare Substratdicke,
- glatte und gleichmässige Substratoberfläche,
- transparentes Substrat ohne Körperfarbe,
- verbesserte Reflexion und Brechung von Licht,
- verbesserte Farbstärke und Farbreinheit,
- neue Effekte des Farbhanglers.

Weitere bevorzugte Interferenzpigmente, die auf den Ausführungsformen (A) oder (B) aufbauen, können mit einer oder mehreren Schichten aus Metall oder Metalllegierungen, wobei das Metall bzw. die Metalllegierung beispielsweise aus Chrom Nickel, Silber, Bismuth, Kupfer, Zinn oder Hastelloy (Ni-Basislegierungen) ausgewählt wird, oder mit einem Metallsulfid beschichtet sein, wobei es sich beispielsweise um Metallsulfide von Wolfram, Molybdän, Cer, Lanthan oder Seltenerdmetallen handelt.

Handelt es sich bei den weiteren Schichten um Schichten aus Metall bzw. Metalllegierungen kann die Dicke des Kerns abhängig vom verwendeten Metall und von der gewünschten Farbe zwischen 10 und 1000 nm liegen und ist vorzugsweise kleiner als 500 nm. Die weiteren Schichten können nasschemisch oder mittels PVD- oder CVD-Verfahren aufgebracht werden.

Unter einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von kleiner als etwa 1,65 verstanden. Unter einem Metalloxid mit hoher Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von grösser als etwa 1,65 verstanden.

Das Metalloxid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  oder einem Gemisch aus diesen Oxiden oder einem Eisentitanat, einem Eisenoxidhydrat, einem Titansuboxid oder einer Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen, insbesondere  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  ausgewählt.

Das Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird bevorzugt aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder einer Mischung daraus ausgewählt, wobei gegebenenfalls Alkali- oder Erdalkalioxide als zusätzliche Bestandteile enthalten sein können.

5 Die bevorzugten Interferenzpigmente werden vorzugsweise naßchemisch erhalten, indem man das Trägermaterial in Wasser suspendiert und abwechselnd mit einem Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl und einem Metalloxidhydrat mit niedriger Brechzahl durch Zugabe und Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen beschichtet, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Säure oder Base der für die Fällung des jeweiligen Metalloxidhydrates

10 notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Trägermaterial aus der wässrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert wird.

Interferenzpigmente, die auf den Ausführungsformen (A) oder (B) aufbauen und naßchemisch gegebenenfalls in der angegebenen Reihenfolge mit  $\text{TiO}_2$  (Kern:  $\text{SiO}_2/\text{Al}$ ; Schicht:  $\text{TiO}_2$ ),  $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (Kern:  $\text{SiO}_2/\text{Al}$ ; Schicht: Mischschicht aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Kern  $\text{SiO}_2/\text{Al}$ ; erste Schicht:  $\text{TiO}_2$ ; zweite Schicht:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Berliner Blau}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{FeTiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtet sind, sind besonders bevorzugt.

20 Das  $\text{TiO}_2$  kann gegebenenfalls mittels üblicher Verfahren reduziert werden:  
US-B-4,948,631 ( $\text{NH}_3$ , 750-850 °C), WO93/19131 ( $\text{H}_2$ , > 900 °C) oder DE-A-19843014 (festes Reduktionsmittel, wie beispielsweise Silicium, > 600 °C).

25 Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können; derartige Verfahren sind z.B. in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 943, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren Patentdokumenten und sonstigen Publikationen beschrieben.

30 Zur Beschichtung werden die Substratpartikel in Wasser oder HCl suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Partikeln niedergeschlagen werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert kann durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant gehalten werden. Anschließend werden die

Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden. Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP-A-0,045,851 und EP-A-0,108,235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

5 10 Bei mehrschichtigen Pigmenten wird die Interferenzfarbe durch die Verstärkung bestimmter Wellenlängen bestimmt und wenn mehrere Schichten in einem vielschichtigen Pigment gleiche optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichtes mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver und satter. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besonders starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht 15 werden. Es bildet sich ein ausgeprägter Farbflop aus, der für die Pigmente gemäß der Erfindung erwünscht sein kann. Die Dicke der einzelnen Metallocideschichten, unabhängig von ihrer Brechzahl beträgt deshalb 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 300 nm.

20 Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das im US-B-3,553,001 beschriebene Verfahren bevorzugt.

Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wässrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z. B. wässrige Ammoniaklösung oder wässrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der TiO<sub>2</sub>-Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt. Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO<sub>2</sub> erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind. Nach diesem Verfahren wird die Anatase-Modifikation von TiO<sub>2</sub> erhalten. Die Rutil-Modifikation von TiO<sub>2</sub> kann erhalten werden, indem vor dem Abscheiden der TiO<sub>2</sub>-Schicht SnO<sub>2</sub> abgeschieden wird und das 30 35 Pigment bei etwa 700 bis 900 °C kalziniert wird. Es besteht auch die Möglichkeit, durch Hydrolyse von TiCl<sub>4</sub> mit Salzsäure bei Temperaturen zwischen 0-60°C Nano-TiO<sub>2</sub> vom Rutil-

Typ mit Partikelgrößen zwischen 1-50 nm aufzufüllen (Lit: R.J. Nussbaumer, W. Caseri, T. Tervoort and P. Smith, *Journal of Nanoparticle Research* 2002, 4, 319-323; Anpo et al. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4305). Ebenso besteht die Möglichkeit durch Hydrolyse von  $Ti(OiPr)_4$  (=Titantetraisopropoxid) mit Wasser bei 0-50°C und nachfolgendes Abtrennen des gebildeten Isopropanols bei Temperaturen zwischen 50-100°C und leichtem Vakuum (p ca. 200 Torr) Nano-TiO<sub>2</sub> vom Anatas-Typ mit Partikelgrößen von 10-40 nm (Kristallitgrösse: < 10 nm) aufzufüllen (Lit: K.I. Gnanasekar et al. *Journal of Materials Research* 2002, 17(6), 1507-1512). Ebenso kann eine Lösung von Titansäure, hergestellt aus TiCl<sub>4</sub> durch Hydrolyse mit Ammoniumhydroxid und nachfolgende Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur wässrigen Lösung der Al/SiO<sub>2</sub>-Plättchen gegeben werden. Durch Erhitzen auf 100-250°C entstehen aus dieser Lösung spontan Nano-TiO<sub>2</sub> Partikel vom Anatas-Typ mit Partikelgrößen von ca. 10 nm (Lit: H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition* 1996, 104(8), 715-718). Solche Lösungen und Dispersionen sind inzwischen auch kommerziell erhältlich (Kon Corporation, 91-115 Miyano Yamauchi, Kishimagun Saga-prefecture, Japan 849-2305). Die mit Oxiden von Titan, Zirkon und Eisen beladenen Al/SiO<sub>2</sub>-Plättchen können gemäss bekannten Verfahren mit organischen oder anorganischen Verbindungen nachbeschichtet werden.

Für das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten kann folgendes Verfahren angewendet werden: Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzen Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 konstant gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 Minuten nachgerührt.

Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE 22 15 191, DE 31 51 354, DE 32 35 017 oder DE 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage.

Des Weiteren können Interferenzpigmente, die auf den Ausführungstypen (A) oder (B) aufbauen, eine dünne halbdurchlässige Metallschicht auf einer parallelen Fläche, vorzugsweise auf beiden parallelen Flächen aufweisen. Die Metallschicht weist typischerweise eine Dicke zwischen 5 und 25 nm und insbesondere zwischen 5 und 15 nm auf und besteht beispielsweise aus Al, Cr, Ag, Au, Cu oder auch anderen Metallen.

Das Kalzinieren der Pigmente umfasst das Kalzinieren der Pigmente in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre und gegebenenfalls in einer Sauerstoff-enthaltenden Atmosphäre. Das Kalzinieren der Pigmente in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre, wie

5 z. B. Ar und/oder He, wobei Ar bevorzugt ist, erfolgt bei einer Temperatur von mehr als 600 °C, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 1100 °C für mehr als 10 Minuten, bevorzugt für mehrere Stunden, gegebenenfalls unter verminderter Druck, vorzugsweise kleiner als 0,9993 10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup> (700 Torr). Das Kalzinieren kann nach der Beschichtung mit dem Metalloxid mit hoher Brechzahl erfolgen, wird jedoch vorzugsweise vor der Beschichtung mit dem

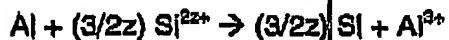
10 Metallocid mit hoher Brechzahl durchgeführt.

Das plättchenförmige Material kann in einer Vielzahl von unterscheidbaren und reproduzierbaren Varianten hergestellt werden durch Veränderung von nur zwei Prozessparametern: der Dicke der Vakuumbeschichtung der Mischschicht aus Metall und

15 SiO<sub>2</sub> und des Anteils des in der Mischschicht eingebetteten Metalls.

Die Mischschicht und die Trennmittelschicht werden durch Aufdampfen aufgebracht, wobei das Metall dem SiO<sub>2</sub> durch gleichzeitige Verdampfung unter Vakuum beigemischt wird. Das Verhältnis von Metall, insbesondere Aluminium, zu SiO<sub>2</sub> ist im allgemeinen

20 kleiner als 60 Gew.-%, vorzugsweise kleiner oder gleich 50 Gew.-%. Bei gleichzeitiger Verdampfung von Al und SiO<sub>2</sub> wird vorzugsweise das gesamte Aluminium durch Kalzinieren in Al<sup>3+</sup> umgewandelt:



25 Die Herstellung ist besonders einfach, wenn die Mischschicht durch zwei Verdampfer erzeugt wird, deren Dampfstrahlen einander überlappen, so daß im Überlappungsbereich die Mischschicht hergestellt wird. Alternativ dazu kann die Verdampfung auch über einen einzigen Verdampfer erfolgen, der beide Komponenten gleichzeitig oder wechselnd

30 verdampft.

Die Herstellung der Materialien erfolgt mittels Aufdampfverfahren, indem die zu verdampfenden Stoffe im Vakuum im Druckbereich von 1 bis 10<sup>-3</sup> Pa erhitzt und verdampft werden. Die Dämpfe kondensieren auf den kalten Substratflächen zu den

35 gewünschten dünnen Schichten. Die Verdampfung geschieht entweder in Behältern aus

Metall (Schiffchen aus Wolfram, Molybdän oder Tantalblech), die durch Stromdurchgang direkt beheizt werden, oder durch Beschuss mit Elektronenstrahlen.

5 Beim Sputterverfahren oder bei der Kathodenzersetzung wird zwischen dem Träger und dem Beschichtungsmaterial, das in Form von Platten (Target) verliegt, eine Gasentladung (Plasma) gezündet. Das Beschichtungsmaterial wird durch energiereiche Ionen aus dem Plasma, beispielsweise Argonionen, beschossen und dadurch abgetragen bzw. zerstäubt. Die Atome oder Moleküle des zerstäubten Beschichtungsmaterials werden auf dem Träger niedergeschlagen und bilden die gewünschte dünne Schicht.

10 Für das Sputterverfahren eignen sich besonders Metalle oder Legierungen. Diese können mit hohen Geschwindigkeiten, insbesondere im sogenannten DC-Magnetron-Verfahren, zerstäubt werden. Verbindungen, wie Oxide oder Suboxide oder Mischungen aus Oxiden können durch Einsatz des Hochfrequenz-Sputterns ebenfalls zerstäubt werden. Die chemische Zusammensetzung der Schichten wird durch die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials (Target) bestimmt. Sie kann aber auch durch Zusätze zum Gas, das das Plasma bildet, beeinflusst werden. Insbesondere werden Oxid- oder Nitritschichten durch Zusatz von Sauerstoff oder Stickstoff im Gasraum hergestellt (siehe beispielsweise US-A-5,440,446 und EP-A-0 733 919).

15 20 Als Verdampfer werden vorzugsweise widerstandsbeheizte, mit Elektronenstrahlen beheizte, Induktiv beheizte oder mit einem Lichtbogen betriebene Verdampfer eingesetzt.

25 Zur Vereinfachung des Abtrennens sollte das Trägermaterial eine glatte oder eine strukturierte Oberfläche aufweisen. Als besonders gut geeignet für das Trägermaterial haben sich eine Polyimidfolie oder eine Folie aus Metall oder aus einer Kombination dieser Materialien herausgestellt. Es wird bevorzugt, wenn das Trägermaterial wie in US-B-6,270,840 beschrieben umlaufend als Band ausgebildet ist, so daß eine kontinuierliche Materialfertigung ermöglicht wird.

30 35 Das auf dem Träger kondensierte Trennmittel kann ein Lack, ein Polymer, wie ein beispielsweise in der US-B-6,398,999 beschriebenes (thermoplastisches) Polymer, wie Acryl- oder Styrolpolymere oder Gemische davon, ein in organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslicher, im Vakuum verdampfbarer, organischer Stoff, wie Anthracen, Anthrachinon, Acetamidophenol, Acetyl salicylsäure, Camphersäureanhydrid, Benzimidazol, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Biphenyl-2,2-dicarbonsäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Dihy-

droxyanthrachinon, Hydantoin, 3-Hydroxybenzoësäure, 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäuremonohydrat, 4-Hydroxycumarin, 7-Hydroxycumarin, 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Isophthalsäure, 4,4-Methylen-bis-3-hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Phthalimid und dessen Kaliumsalz, Phenolphthalein, Phenothiazin,

5 Saccharin und seine Salzen, Tetraphenylmethan, Triphenylén, Triphenylmethanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Stoffe, sein. Bevorzugt ist das Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares, anorganisches Salz (siehe beispielsweise DE 198 14 357), wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Lithiumfluorid, Calciumfluorid, Natriumaluminiumfluorid und Dinatriumtetraborat.

10

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens werden unter Vakuum, vorzugweise im Druckbereich von 1 bis  $10^{-3}$  Pa durch thermische Verdampfung nach dem PVD-Verfahren nacheinander aufgebracht:

15 - eine Trennmittelschicht und  
 - eine auf der Oberseite des Trennmittels angeordnete Mischschicht aus dem Metall mit einem frei wählbaren Anteil  $\text{SiO}_x$ , welches durch gleichzeitige Verdampfung aus einer weiteren oder aus derselben Quelle eingebracht wird.

20

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann grundsätzlich jedes anorganische Metall verwendet werden, das beim Kalzinieren mit dem in der Mischschicht vorhandenen  $\text{SiO}_x$  reagiert. Bevorzugt werden Nickel, Eisen, Kobalt, Silber, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Vanadium, Titan oder deren Legierungen, wie Chrom-Nickel, Eisen-Nickel, Eisen-Chrom und Nickel-Kobalt, besonders bevorzugt Aluminium verwendet. Die Verdampfung von Legierungen erfolgt zweckmäßig aus getrennten Quellen unter Einhaltung des benötigten Molverhältnis.

25 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist auf die Herstellung von  $\text{SiO}_y/\text{Al}$ -Plättchen  $1.0 \leq y \leq 1.8$ , insbesondere mit  $1.4 \leq y \leq 1.8$  gerichtet:

30 Im einzelnen werden auf einen an den Verdampfern unter einem Vakuum von <0,5 Pa vorbeilaufenden Träger, der ein geschlossenes Metallband sein kann, nacheinander ein Salz, zum Beispiel NaCl, gefolgt von einer Schicht aus Siliziumsuboxid ( $\text{SiO}_y$ ) und Aluminium aufgedampft. Die Mischschicht aus Siliziumsuboxid ( $\text{SiO}_y$ ) und Aluminium, wird durch zwei Verdampfer, die mit jeweils einem der beiden Materialien beschickt sind,

erhalten, deren Dampfkegel sich überlappen, wobei das Metall in Anteilen zwischen 1 bis 50 Mol % der Mischschicht zugemischt wird. Die aufgedampften Dicken von Trennmittel, insbesondere Salz liegen bei etwa 20 bis 100 nm, bevorzugt bei 30 bis 60 nm, die der Mischschicht, je nach Einsatzzweck des Produktes bei 10 bis 1000 nm. Auf seinem weiteren Weg läuft der bandförmige, zu einer Schleife geschlossene Träger durch dynamische Vakumschleusen bekannter Bauart (vgl. US-B-6,270,840) in einen Bereich mit 1 bis  $5 \times 10^4$  Pa, vorzugsweise 600 bis  $10^3$  Pa und insbesondere  $10^3$  bis  $5 \times 10^3$  Pa Druck und taucht dort in ein Ablösebad ein. Dabei sollte die Temperatur des Lösungsmittels so gewählt werden, dass sein Dampfdruck im genannten Druckbereich liegt. Durch mechanische Unterstützung lösen sich die Trennmittelschicht und die Produktschicht zerfällt zu Flocken, die nun als Suspension im Lösungsmittel vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Trennmittel der Trennmittelschicht NaCl verwendet, wobei das NaCl in Wasser gelöst wird. Auf seinem weiteren Weg wird das Band getrocknet und von noch anhaftenden Verunreinigungen befreit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von dynamischen Vakumschleusen zurück in den Bedampfungsraum, wo sich der Beschichtungsprozess mit Trennmittel und Mischschicht aus SiO<sub>y</sub>/Trennmittel wiederholt.

Die in beiden Fällen nun vorliegende Suspension aus Produktkörpern, Lösemittel und darin gelöstem Trennmittel wird nun nach bekannter Technik in einem weiteren Arbeitsgang getrennt. Hierzu wird der Produktkörper zuerst in der Flüssigkeit konzentriert und mehrmals mit frischem Lösemittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Danach wird durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen das Produkt, das als noch nasser Feststoff vorliegt, abgetrennt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel werden unter Vakuum, vorzugsweise im Druckbereich von 1 bis  $10^{-3}$  Pa durch thermische Verdampfung nach dem PVD-Verfahren nacheinander aufgebracht:

- eine Trennmittelschicht
- eine SiO<sub>y</sub>-Schicht auf der Oberseite des Trennmittels,
- eine auf der Oberseite der SiO<sub>y</sub>-Schicht angeordnete Mischschicht aus Aluminium mit einem frei wählbaren Anteil SiO<sub>2</sub>, welches durch gleichzeitige Verdampfung aus einer weiteren oder aus derselben Quelle eingebracht wird, und
- eine SiO<sub>y</sub>-Schicht auf der Oberseite der Mischschicht.

Die Dicke der  $\text{SiO}_y$ -Schicht variiert in dieser Ausführungsform zwischen 10 und 1000 nm. Die bevorzugte Dicke hängt von der gewünschten Farbe ab. Eine Dicke der  $\text{SiO}_z$ -Schicht grösser etwa 500 nm führt zu matten Farben.

5 Einen weiteren bevorzugten Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen Teilchen mit dem folgenden Schichtaufbau:  $\text{SiO}_y$ /(Mischschicht aus  $\text{SiO}_y$  und Al)/ $\text{SiO}_y$ , die in einer nichtoxidativen Atmosphäre kalziniert werden können. Das Kalzинieren dieser Plättchen erfolgt unter einer Schutzgasatmosphäre, wie Helium oder Argon, gegebenenfalls unter verminderter Druck ( $< 0,93 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) bei einer Temperatur von mehr als  $600^\circ\text{C}$ , vorzugsweise im Bereich von 700 bis  $1100^\circ\text{C}$  für mehr als 10 Minuten, bevorzugt für mehrere Stunden.

15 Das Produkt kann nach dem Kalzинieren einer oxidativen Wärmebehandlung unterzogen werden. Hierzu stehen bekannte Verfahren zur Verfügung. Die planparallelen Körper werden als Schüttgut oder in einem Fließbett bei einer Temperatur von mehr als  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von mehr als  $400^\circ\text{C}$  und insbesondere  $500-1000^\circ\text{C}$ , mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Das Produkt kann nun durch Mahlen, Windsichten etc. auf die gewünschte Teilchengrösse gebracht werden und seiner weiteren 20 Verwendung zugeführt werden.

25 Es ist möglich, in der Verdampfungszone die Verdampfer von Trennmittel und Produkt mehrfach hintereinander in Bandlaufrichtung anzuordnen. Dadurch entsteht bei geringem apparativen Mehraufwand eine Schichtenfolge von T + P + T + P, wobei T die Trennmittelschicht und P die Produktschicht bedeuten,

30 Verdampft man bei technischen Vakua von einigen  $10^{-2} \text{ Pa}$  Si anstatt von  $\text{SiO}$  erhält man Siliciumoxide mit niedrigerem als äquimolaren Sauerstoffgehalt, das heisst  $\text{SiO}_x$  mit  $0,03 \leq x \leq 0,95$ , insbesondere  $0,05 \leq x \leq 0,5$ .

35 Die plättchenförmigen Al/ $\text{SiO}_z$ -Teilchen können beispielsweise als Substrat für Effektpigmente Verwendung finden. Die für Interferenzen notwendigen weiteren Schichten können gemäss üblichen für Effektpigmente mit Glimmer-,  $\text{SiO}_2$ - bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kern bekannten Verfahren aufgebracht werden, die bereits vorstehend näher erläutert wurden.

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich durch einen hohen Glanz und eine sehr gleichmässige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird. Die erfindungsgemässen Pigmente sind für alle übliche Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Textilien, Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich), Glasuren für Keramiken und Gläser und Druckfarben (inklusive Sicherheitsdruck), oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der Kosmetik und im Tintenstrahldruck. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2., vollständig überarbeitete Auflage, 1995 ).

Handelt es sich bei den erfindungsgemässen Pigmenten um Interferenzpigmente (Effektpigmente), so können diese goniochromatisch sein und brillante, hochgesättigte (leuchtende) Farben ergeben. Sie eignen sich deshalb ganz besonders gut zur Kombination mit üblichen, transparenten Pigmenten, zum Beispiel mit organischen Pigmenten, wie beispielsweise Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Dioxazinen, Perylenen, Isoindolinonen, usw. Das transparente Pigment kann dabei eine ähnliche Farbe wie das Effektpigment besitzen. Besonders interessante Kombinationseffekte ergeben sich aber in Analogie beispielsweise zu EP 388 932 oder EP 402 943, wenn die Farbe des transparenten Pigments und diejenige des Effektpigments komplementär sind.

Die erfindungsgemässen Pigmente können vorzüglich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

Das hochmolekulare organische Material, zur Pigmentierung dessen die erfindungsgemässen Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen verwendet werden können, kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Hochmolekulare organische Materialien weisen üblicherweise Molekulargewichte von zirka  $10^3$  bis  $10^8$  g/mol oder noch mehr auf. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Gummi oder Casein oder davon abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duroplaste und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisationsharze seien in erster Linie Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylene, ferner substituierte Polyolefine, wie Polymerivate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder Butadien, sowie Copolymerivate der erwähnten Monomeren, wie insbesondere ABS oder EVA, genannt.

Aus der Reihe der Polyadditionsharze und Polykondensationsharze seien die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie zum Beispiel Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und Polyamide, Polyurethane oder Silikone genannt.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren 10 oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie zum Beispiel Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden. Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Effektpigment gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierprozess zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der Verwendung der Effektpigmente zur Färbung von hochmolekularen organischen Materialen, insbesondere Polyethylen, haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure, oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenoole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecanediol, ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze in Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in beliebiger färberisch wirksamer Menge dem zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Material zugesetzt werden. Zweckmäßig ist eine pigmentierte Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares 30 organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines erfindungsgemäßen Effektpigments. Vielfach können in der Praxis Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere um zirka 10 Gew.-% verwendet werden.

Bei hohen Konzentrationen, zum Beispiel solchen über 30 Gew.-%, handelt es sich meist um Konzentrate („masterbatches“), welche als Farbstoff zur Erzeugung von Pigmentierungen mit niedrigerem Pigmentgehalt verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen

Pigmente weisen dabei eine ausserordentlich tiefen Viskosität in üblichen Formulierungen auf, so dass diese gut verarbeitbar bleiben.

Zur Pigmentierung von organischen Materialen können die erfindungsgemässen Effektpigmente einzeln gebraucht werden. Es ist aber ebenfalls möglich, zwecks Erzielung

5 verschiedener Farbtöne oder Farbeffekte den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemässen Effektpigmenten andere farbgebende Bestandteile wie Weiß-, Bunt-, Schwarz- oder Effektpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen. Werden Buntpigmente im Gemisch mit den erfindungsgemässen Effektpigmenten eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das

10 hochmolekulare organische Material.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Effektpigmente mit transparenten Buntpigmenten kombiniert, wobei die transparenten Buntpigmente sowohl im gleichen Medium wie die erfindungsgemässen Effektpigmente als auch in einem benachbarten Medium vorhanden sein können. Beispiel einer Anordnung, wo das Effektpigment und das

15 Buntpigment mit Vorteil in benachbarten Medien vorliegen, ist eine mehrschichtige Effektlackierung (siehe beispielsweise US-A-5,871,827).

Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Pigmenten erfolgt beispielsweise darin, dass man ein solches Pigment, gegebenenfalls in Form eines Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von

20 Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zusmischt. Das pigmentierte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen oder Spritzgiessen in die gewünschte endgültige Form gebracht. Alle in der Kunststoffindustrie üblichen Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher, Füllstoffe oder Stabilisatoren, können in gebräuchlichen Mengen vor oder nach der Einverleibung des

25 Pigments in die Polymeren eingearbeitet werden. Insbesondere ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung Weichmacher, zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure, einzugeben.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen

30 Materialien und die erfindungsgemässen Effektpigmente, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, gemeinsam in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Bei der Dispersion eines erfindungsgemäßen Effektpigments in das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material, sowie bei der Verarbeitung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung, werden bevorzugt Bedingungen eingehalten, unter welchen nur relativ schwache Scherkräfte auftreten, so dass das Effektpigment nicht in kleinere Bruchstücke zerteilt wird.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, bevorzugt in Lacken oder Druckfarben, besonders bevorzugt in Lacken, zeichnen sich durch vorzügliche Eigenschaften aus, insbesondere durch ausgesprochen hohe Sättigung, ausgezeichnete Echtheiten und hohe Gonochromatizität.

Handelt es sich beim zu pigmentierenden hochmolekularen Material um einen Lack, so handelt es sich insbesondere um einen Speziallack, ganz besonders bevorzugt um einen Automobillack.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente eignen sich auch zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein kosmetisches Präparat oder Zubereitung, enthaltend von 0,0001 bis 90 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Pigments, insbesondere Effektpigments, und von 10 bis 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates oder der Zubereitung.

Bei diesen kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen handelt es sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos. Die erfindungsgemäßen Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen eingesetzt werden. Es ist außerdem auch möglich, erfindungsgemäße Pigmente zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, zum Beispiel in Kombinationen wie oben beschrieben oder wie in kosmetischen Präparaten bekannt, einzusetzen.

Vorzugswise enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das erfindungsgemäße Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage. Die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zum Beispiel in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

Wenn die Präparate in Form von Stiften, zum Beispiel Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem

erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candelillawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25°C

5 faste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Fetteste, Silikonwachs, wie Methyloctadecen-oxypolysiloxan und Poly(dimethylsiloxy)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25°C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Olacata, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

10 Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle zum Beispiel die folgenden Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen zirka 310 und 410°C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol,

15 Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropyllanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Decyloleat, Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Glykol und Glycerin, Rizinoleate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylланолат, Isopropyladipat, Hexyllaurat und Octyldodecanoat.

20 Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel Glykole, Polypropylenglykole,

25 Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive.

Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen

30 Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschließlich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe. Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipphiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist.

35 Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;
- Wirkstoffe mit deodorierender und schweißhemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakteriostatische deodorierende Substanzen, wie zum Beispiel Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie zum Beispiel "Grilocin" (Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitrat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie zum Beispiel Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;
- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von zirka 280 bis 315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von zum Beispiel 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315 bis 400 nm absorbieren (UV-A-Absorber).
- Geeignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoësäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silicium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthraniolate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO<sub>2</sub>, Zinkoxid oder Glimmer.
- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents") sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind beispielweise in "Pflegekosmetik" (W. Raab und U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York 1991) auf Seite 161 zu finden.
- Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie zum Beispiel Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz

gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Silikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;

- 5 - Feuchtigkeitssubstanzen: als Feuchtigkeiterregulatoren ("moisturizer") finden zum Beispiel folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;
- Wirkstoffe mit köratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- 10 - antimikrobielle Mittel, wie zum Beispiel Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;
- Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminederivate: zum Beispiel Vitamin A (Retinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothensäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- 15 - Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer,
- 20 - Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
- Pflanzen und Pflanzenextrakte; wie zum Beispiel Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
- 25 - Tierische Extrakte; wie zum Beispiel Gelée royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
- dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl,
- 30 - Kirschkernöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkernöl, Pistazienkernöl, Rapsöl, Reiskeimöl, Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Teebaumöl, Traubenzweigöl oder Weizenkeimöl.
- 35 - Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.

Wenn die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d.h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.

5 Wenn diese Salben oder Cremes anderseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem Pigment 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels enthalten.

10 Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.

Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie zum Beispiel

15 Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen usw.

Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel usw.

Wenn es sich bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um

20 Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Perlglanzmittel, enthält.

Bei dieser Ausführungform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen zirka 0,1

25 und 5 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein erfindungsgemässes Pigment enthalten.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen,

35 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtstelle, die Prozentangaben beziehen sich auf

Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumeneilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

### Beispiele

#### 5 Beispiel 1

Ein 4x4 cm grosses flaches Glasstück wird als Zielmaterial in eine Vakuumkammer (BAK 600, Balzers AG) gelegt, worin verschiedene vorgelegte Stoffe wohlweise mit einer Elektronenkanone bzw. Joule-Aufheizung bedampft werden können. Zuerst wird bei einem Druck von  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa aus vorgelegtem Aluminium (Joule-Aufheizung) und Siliciumoxid (Joule-Aufheizung), deren Dampfstrahlen sich überlappen, mit einer Aufdampfrate von 0,2 nm/Sekunde eine Mischschicht aus metallischem Aluminium und SiO aufgebaut, dann wird darauf aus vorgelegtem Titandioxid eine TiO<sub>2</sub>-Schicht (Elektronenkanone) aufgedampft.

Die Schichtdicke der SiO/Al-Schicht und der TiO<sub>2</sub>-Schicht wird mit einem Mikroabtastgerät und die Stöchiometrie der SiO-Schicht durch ESCA bestimmt. Die Reflexionsfarbe (CIE-L\*a\*b\*) bei Beleuchtung mit D<sub>65</sub>-Normlicht wird unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° gemessen. Die Schichtdicke der SiO/Al-Schicht und der TiO<sub>2</sub>-Schicht der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Proben 1 und 2 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Reflexionsfarbe der Proben 1 und 2 unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° ist in Tabelle 2 angegeben.

#### 20 Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden anstatt Aluminium und Siliciumoxid Aluminium und Siliciumdioxid verdampft. Die Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>/Al-Schicht und der TiO<sub>2</sub>-Schicht der gemäss Beispiel 2 erhaltenen Probe 3 ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die Reflexionsfarbe der Probe 3 unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° ist in Tabelle 2 angegeben.

#### Beispiel 3

Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch wird anstatt Titandioxid Siliciumdioxid verdampft und zusätzlich nach dem Siliciumdioxid Siliciumoxid verdampft. Die Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>/Al-Schicht, SiO<sub>2</sub>-Schicht und der SiO-Schicht der gemäss Beispiel 3 erhaltenen Probe 4 ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die Reflexionsfarbe der Probe 4 unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° ist in Tabelle 2 angegeben.

In den Beispielen 1 bis 3 wird die Verdampfung derart gesteuert, dass das Gewichtsverhältnis von Aluminium zu SiO bzw. SiO<sub>2</sub> etwa 50;50 Gew.-% beträgt.

**Tabelle 1**

Beispiel	Probe	Träger	1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht
1	1	Glas	30 nm Al/SiO	192 nm TiO <sub>2</sub>	-
1	2	Glas	28 nm Al/SiO	192 nm TiO <sub>2</sub>	-
2	3	Glas	118 nm Al/SiO <sub>2</sub>	192 nm TiO <sub>2</sub>	-
3	4	Glas	118 nm Al/SiO <sub>2</sub>	330 nm SiO <sub>2</sub>	50 nm SiO

**Tabelle 2**

5

Probe	Beobachtungswinkel [°]	L*	a	b	C*	h
1	10	75.4	-33.5	-17.2	37.6	207.2
1	45	69.8	-14.1	-29.2	32.5	244.3
2	10	62.7	-44.1	-29.1	49.8	207.6
2	45	55.8	-21.2	-36.5	42.2	239.9
3	10	99	-8.7	34.3	35.4	104.2
3	45	98	-13.5	27.4	30.6	116.3
4	10	82.7	-42.2	13.7	44.3	162
4	45	78	39.3	-7	39.9	349.9

**Beispiel 4**

Die Proben 2 und 3 werden 2 h unter Argon auf 650 °C erhitzt. Die Reflektionsfarbe der derart erhaltenen Proben 2' und 3' unter einem Beobachtungswinkel von 10° und 45° ist in  
10 Tabelle 3 angegeben.

**Tabelle 3**

Probe	Beobachtungswinkel [°]	L*	a	b	C*	h
2'	10	52.5	-22.6	-11.9	25.5	207.8
2'	45	50.1	-14	-20.1	24.5	235.2
3'	10	56.4	-33.3	11.6	35.3	160.8
3'	45	57.6	-38	-6.9	38.7	190.3

**Patentansprüche**

1. Plättchenförmiges Pigment, dessen Teilchen im allgemeinen eine Länge von 2 µm bis 5 mm, Breite von 2 µm bis 2 mm und Dicke von 20 nm bis 1,5 µm sowie ein Verhältnis  
5 Länge zu Dicke von mindestens 2 : 1 aufweisen, umfassend  
(a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO<sub>2</sub> mit 0,03 ≤ z ≤ 2,0 und  
ein Metall umfasst, erhalten wird.
2. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 1, wobei die Schicht (a) den Kern des  
10 Pigments bildet.
3. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 1 oder 2, umfassend  
(b1) eine SiO<sub>2</sub>-Schicht,  
(a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO<sub>2</sub> und ein Metall umfasst,  
15 erhalten wird, und  
(b2) eine SiO<sub>2</sub>-Schicht, wobei 0,03 ≤ z ≤ 2,0 ist.
4. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 2 oder 3, umfassend  
(c1) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO<sub>2</sub>,  
20 (b1) gegebenenfalls eine SiO<sub>2</sub>-Schicht,  
(a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO<sub>2</sub> und ein Metall umfasst,  
erhalten wird,  
(b2) gegebenenfalls eine SiO<sub>2</sub>-Schicht, wobei 0,03 ≤ z ≤ 2,0 ist, und  
25 (c2) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO<sub>2</sub>.
5. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 1 oder 2, umfassend  
(c1) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO<sub>2</sub>,  
30 (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO<sub>2</sub> und ein Metall umfasst,  
erhalten wird, und  
(c2) eine Schicht aus einem Metalloxid mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO<sub>2</sub>, wobei  
0,03 ≤ z ≤ 2,0 ist.
6. Plättchenförmiges Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei 0,03 ≤ z ≤ 0,90  
ist,

7. Plättchenförmiges Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei  $0,95 \leq z \leq 1,80$  ist.

5 8. Plättchenförmiges Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei  $z \geq 2$  ist.

9. Plättchenförmiges Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Metall Aluminium ist.

10 10. Verfahren zur Herstellung eines Pigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9, umfassend  
a) das Aufdampfen einer Trennmittelschicht auf einen Träger,  
b) anschliessend die gleichzeitige Vakuumverdampfung eines Metalls und von  $\text{SiO}_z$  mit  $0,03 \leq z \leq 2,0$  auf die Trennmittelschicht,  
c) Lösen des Trennmittels in einem Lösungsmittel,  
15 d) Abtrennen des Produkts vom Lösungsmittel und  
e) Kalzinieren des Produkts.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Metalloxid  $\text{SiO}_z$  mit  $1,0 \leq z \leq 1,8$  ist.

20 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei in Schritt b) eine  $\text{SiO}_z/\text{Metall}$ -Schicht mittels zwei getrennter Verdampfer aufgedampft wird, wobei der eine Verdampfer eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_z$  sowie Gemische daraus, aufweist, wobei  $1,0 \leq z \leq 1,8$  und der andere Verdampfer eine Beschickung aus Metall aufweist.

25 13. Plättchenförmiges Pigment, erhältlich nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 10 bis 12.

30 14. Verwendung eines Pigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9 bzw. 13 in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser.

**Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft plättchenförmige Pigmente, umfassend (a) eine Schicht, die durch Kalzinieren einer Schicht, die SiO<sub>2</sub> mit 0,03 ≤ z ≤ 2,0 und ein Metall umfasst, erhalten wird, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramiken und Gläser. Durch das vorstehend genannte Verfahren sind plättchenförmige Pigmente mit hoher Planparallelität und definierter Dicke im Bereich von ± 10, bevorzugt ± 5 % der durchschnittlichen Dicke verfügbar.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**